



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1940, 14(2): 87-97

ISSUE DATE:

1940-04-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46223>

RIGHT:

抄

17. 酸素及び一酸化炭素からパラ水素の分離

E. Bergman, L. Farkas and L. Sandler;

J. Am. Chem. Soc., 62, 445, (1940).

従来は酸素及び一酸化炭素を含む混合ガスから水素を分離するに液体水素が用ひられた。これは不便であり又高価なので斯る物理的方法に換へて化学的方法を試みた。それには操作中にはオルソーパラの轉移は起らないで上述のガスを定量的に吸収する溶液を見出す事が必要である。

酸素の吸収. Schlenk が N_2 の精製に使用した方法を採用して見た。これはトリフェニルメチルソジウム溶液の O_2 ガスとの速かにして且つ完全な反応を利用したものであり、Schlenk, Marcus の研究に於てはデエチルエーテルが用ひられてゐるが、これは蒸気圧が高く又活栓のグリースを溶すから代りに $20^\circ C$ で二、三耗の蒸気圧を有するデブチルエーテルを用ひる。

普通の方法で造られ濾過された溶液は純 N_2 気流中で蒸發されこの操作中にデブチルエーテルは徐々に添加される。實際に用ひた溶液はトリフェニルメチルソジウムで飽和され固形の同物質を含む。これを振盪器に貯へ真空装置に連結して長く保存出来るやうにする。溶液中にガスを擴散させるのは冷却によつて加速出来、一分間も要しない。

上述の溶液を用ひて次の二の試みを行つた。130 cubic mm. (S. T. P.) の酸素を20 cc. の溶液に吸はせた所、殆んど完全に吸収された(0.005%以下)。30cc. の溶液を70cc. の容器に入れパラ水素を導入して其の轉移を見るに、half-life-time は2時間半であつた。即ちこれによれば酸素を吸収する時間中の轉移量は無視的である。この際の轉移は遊離トリフェニルメチルが僅かながら存する事による。

一酸化炭素の吸収. 普通の酸化第一銅—アンモニア溶液を用ひる。前述酸素の場合と同様にして500 cubic mm. (S. T. P.) の CO は殆んど(0.005%以下)吸収された。20 cubic mm. の普通の水素ガスと200 cubic mm. の CO との混合物を用ひ其の40 cubic mm. (S. T. P.) を溶液40 cc. に吸収させた所、 CO は二、三時間振盪の後0.1%以下となつた。

この條件でオルソーパラ轉移の half-life-time は100時間であり、かゝる操作中の轉移は無視的である

録

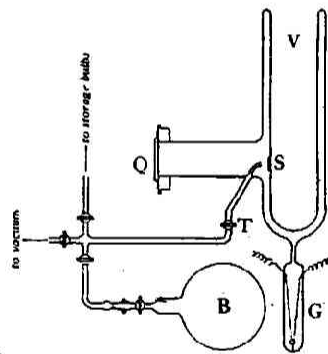
から、考へられる二價の銅化合物 (paramagnetic) の影響を除くために特別の注意を拂ふ必要はない。

これらの方法は H_2 のみでなく D_2 , HD にも適用され得る。(屋代)

18. 低温に於ける固態水素化合物の光分解

L. Farkas, Y. Hirshberg, and L. Sander, *J. Am.**Chem. Soc.*, 61, 3393~6 (1939).

低温に於ける固體の光分解に就いては殆んど知られてゐない。水素のパラ-オルトの比は $200 K^\circ$ 以下では温度に依據するから、分解の結果水素を生ずる如き反應ではその反應機構を知る興味ある方法となる。かゝる見地から活化水素、フォルムアルデハイド及びメチルアルコールの固態の光分解を行つた。



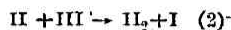
第一圖

装置の太要は第1圖の如し。實驗方法は反應物質を液態空氣で冷却した S に凝結させる。その量は T と瓦斯貯めとの間の體積及び壓力で定める。S では直徑5mm で10,000~100,000分子層のものを付ける。光源には水銀アークを用ひ、Q から照射する。光の照射中に出る水素をピラニゲート G で追隨する。光を斷ちたる後蒸發せる瓦斯を大なる球 B に集め、パラ-オルト水素の組成分析は micro-conductivity 法で行ふ。

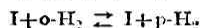
活化水素の場合には照射中に生じた水素は、活化水素の結晶内に含まれて一部分のみが氣相に出て来る。光を斷ちたる後液態空氣の高さを S の下まで下げると水素は全て出て来る。この水素は 34% パラ水素を含んでをり、115 K° の平衡に相當する。此のバ

ラ水素は光の照射中固相に於いて生成し、且つその濃度は固態水素の光分解の際の温度を示す。

沃化水素の光分解は氣相の場合と同様液態及び固態でも次の如き機構が考へられる。



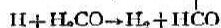
此の際バラ水素の生成するのは(2)及び生成した沃度原子の觸媒作用に依り、バラ-オルト轉移が起る。



著者は實驗結果より生成したバラ水素は、この觸媒反應よりも、(2)式による複分解反應に依る部分の大なることを指摘してゐる。

フオルムアルデヒド及びメチルアルコールの場合には水素及び一酸化炭素が生成する。兩者に於て生成した水素は ordinary hydrogen でバラ水素の濃度は25%であり、光分解中にバラ水素への轉移の起つてゐないことを示す。

若し光分解の途中に於いて水素原子が生成すれば、他のフオルムアルデヒド分子と反應して、



なる如きバラ水素への轉移が可能であるが實驗結果に反する故、光分解の初期に於いて水素原子を生ずるも、それは同一の分子より發生し且それらの間で水素分子への再結合を起すものと考へられる。メチルアルコールに就いても同様のことが考へられる。

(八木)

19. 水素原子の作用に依る窒素・磷及び

硫黄の高級水素化合物の研究

K. G. Denbigh, *Trans. Farad. Soc.*,

35, 1432~5 (1939).

週期律表の VB, VIB, VIIB の元素は、水素に對してはハロゲンに對するよりも低い原子價を示す。磷や硫黄は PF_6 , SF_6 の如きものがあるが、水素化合物では PH_3 , H_2S 以上の高級水素化合物は知られてゐない。故に今 PH_3 , SH_2 の如きものを作る目的で、 PH_3 と H_2S に原子狀水素を作用させた。實驗は水素を 20~30 cc/min の速度、0.3 mmHg の壓力で流し無極放電により原子狀水素を作る。そのノズルの出口に反應瓦斯を水素の十分の一の壓力で流出して反應せしめ、生成物を直ちに液態空氣で冷却せるトラップに捕集し、後に生成物を熱分解させ壓力の増

加より反應生成物の組成を知る。

液態空氣を用ひない場合には、 NH_3 , PH_3 , SH_2 は全て原子狀水素を再結合させるのみである。 PH_3 と H_2S は分解して、反應管の壁に、硫黄や磷の低級水素化合物の鏡を生ずる。反應管を液態空氣で冷却してゐる場合は、白色又は黄色の凝結物が出来る。これを再び蒸發させ熱分解の結果壓力の増加は理論値の 0.5 % 以下で何等高級水素化合物の生成を認められない。

之等の元素に於いて高級水素化合物の存在しない理由として、 PF_6 ではイオン化合物を形成してゐるに反して、水素は磷よりも electro-positive であるから、かゝる種類の化合物を作り得ないのであらう。又 PH_3 , H_2S , HCl 等はアルゴンと同じ電子数を持ち、従つて稀有瓦斯の如き安定な性質を保持して、餘分の水素原子を取り得ないものと想像される。

(八木)

20. 原子狀水素とアゾメタンとの反應

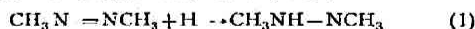
H. Henkin and H. A. Taylor, *J. Chem. Phys.*,

8, 1~7 (1940).

アゾメタンの熱及光分解では先づメチル基を生じ、之がアゾメタンに作用して分解が進む事を見出した。メチル基以外のものをアゾメタンに作用させ、中間生成物を決定する事は興味ある様に思はれる。

原子狀水素は Wood の放電管を用ひて作り、一定の速度でアゾメタンと共に反應管中に流し、その生成物を分析により定めた。

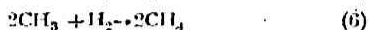
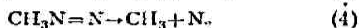
27°C に於ける反應 分析の結果殆ど全部のアゾメタンはデメチルヒドラジンになつて居て、アゾメタンの分裂は起らなかつた。C-N 結合は C-C 結合より弱く、而も C-C 結合は原子狀水素によつて室溫で分裂を起す事から考へると、アゾメタンに對する水素の附加反應は活性化熱が一層小さい事が結論される。水素添加は次の如く考へられる。



Walden 轉位に對して最近提出された機構によれば、(1)により生じた基は、水素原子の存在により、水素分子を附加して水素原子を放出する。かく考へると(2)なる反應に對して活性化熱は非常に小さなものでよく、水素添加の迅速なる事より考へて活性化熱は 3~4 kcal よりも大でない様に思はれる。

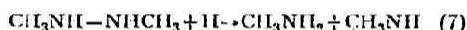
110°C に於ける反應 反應生成物としてメチルヒ

ドラジンの外にメタン、エタン、メチルアミンを生ず。水素の含量とアゾメタンの量の比が大となると、メタン及メチルアミンの量は増すが、エタンは一定である。之等の事実より反応機構として(1), (2)の外に



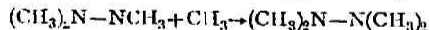
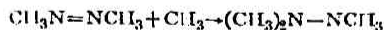
が考へられる。(5)は不均一的に起り、(6)は連続的な二次反応として起る様に思はれる。此の機構によれば、アゾメタンの分解量はエタンの量とメタンの量の1/2の和であるから、(3)なる反応の活性化熱を $v = sZe^{-N/E}$ (v : 反応速度, S : 立体因子, Z : 衝突数, E : 活性化熱) により計算して 8 kcal を得た。

メチルアミンの生成は恐らくデメチルヒドラジンによるものと考へられる。



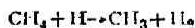
アゾメタンの量より(7)の活性化熱を計算した結果約 8 kcal なる値を得た。

195°C に於ける反応 110°C に於ける反応との著しき相違は、メチルアミンが約2倍になった事、エタンが実験誤差の極限に近減少した事、メタンが15~20%増した事である。而して此の場合-78°C で凝縮する物質は分析の結果最早正確にデメチルヒドラジンではなく、それより窒素含有量の少いものをも含む。此の事より、生じたメチル基がアゾメタンに作用した結果であらうと考へられる。



又は $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NHCH}_3$
 かゝる化合物が混合して居るのである。之等の混合物に對する窒素含有量の計算値と実験値との比較の結果反応生成物はトリメチルヒドラジンにならねばならぬ様に思はれる。

結局温度が高くなるに従つて水素原子の存在に於てメタンの安定性は



なる反応によつて減少する。従つてメチル基の濃度が大きくなりアゾメタンと結合するのである。(長谷川)

21. クロロブレンの重合. I 凝縮相に於ける クロロブレン重合の動力學に對するテトラ

リン・ハイドロパーオキシドの影響

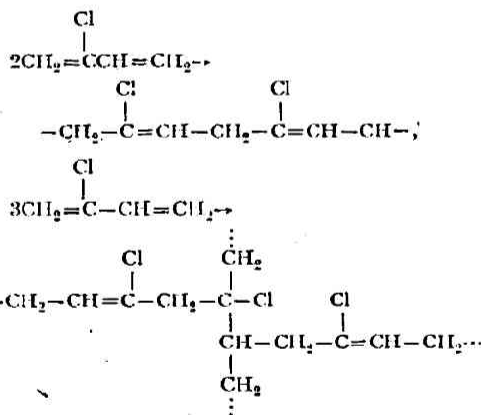
S. Medwedew, E. Chilikina and V. Klimenkov,

Acta Physicochim. U. R. S. S.

11, 751~66 (1939).

クロロブレンの重合はその反応の條件によつて過程を異にし、又此の反応が連鎖反応であると云ふ事から實驗の方法、準備等に特別の注意を必要とする。反応は酸素又は有機過酸化物によつて非常に促進されるが、之はかゝる物質が連鎖の initiator として作用するためである。本實驗では促進劑として tetraline hydroperoxide を用ひた。實驗は反應物質が不純物を含まない様特に注意し、空氣との接觸を避ける様にしてアムブールに封じ、恒温槽に入れて一定時間後に生じた重合體を秤量した。

重合速度は時間と共に増すが、促進劑が存在しない場合は一定である。而して重合體の中でクロロホルムに不溶のもの (μ -型) の割合は速度の増加と共に増す。此の事は μ -型生成物は連鎖と単一分子との間の反応である事を意味する。重合には直線的重合と側枝狀の重合が考へられる。



かゝる側枝狀の重合體が μ 型であると考へられる。

C を tetraline hydroperoxide の量, a を活性分子發生の速度恒数, τ を連鎖の平均の長さ, X を重合せるクロロブレンの量, 1, 2 は直線及側枝の重合を示すとすると反應速度は

$$\frac{dx}{dt} = a_1 C \tau_1 + a_2 X \tau_2$$

τ_1, τ_2 を常數と考へ、熱反應を考慮に入れて

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 C + k) + k_2 x$$

之を積分すれば

$$x = \frac{k_1 C + k_2}{k_2} (e^{k_2 t} - 1)$$

此の式で計算した値と實測とはよく一致した。

$\log k$ と $1/T$ との間の關係より tetraline hydroperoxide の影響下に於ける直線的重合に對して $\epsilon_{k_1} = 10.5$ kcal. 側枝的の重合に對して $\epsilon_{k_2} = 20.2$ kcal. 熱的の重合に對して $\epsilon_k = 20.2$ kcal を得た。 ϵ_{k_1} と ϵ_k とが等しい事は之等の場合に於て活性中心の生成は熱的な効果によつて起る二重結合の活性化の結果であると云ふ假定に一致し、クロロブレンの重合を説明するための機構を一層確めるものである。(長谷川)

22. 白金表面に於ける水素の接觸酸化、化學發光及びイオン化現象の探求

R. Potvin and C. Ouellet, *J. Phys. Chem.*,
44, 235~46 (1940).

H_2 , CO 或は炭化水素等の燃焼に伴ふ發光及びイオン化現象は一般に是等の焰が高温度なる爲の熱的現象として説明されてゐる。併し一面是等の現象の一部が化學的原因に基く事の可能性も考へられる。唯高温度の焰にあつては熱的の現象に覆ひ隠されて斯かる化學的の現象の存在が直接感知出来ない。そこで著者等は本研究に於て熱的の發光及びイオン化の起らない、なるべく低い温度で水素を接觸的に酸化し、上述の化學的原因に基く發光及びイオン化現象を検出せんと試みたのである。

實驗方法：500 cc. の反應管の中央部に徑 0.35 mm の白金線（觸媒として使用）を徑 1 cm の螺旋狀にしたものを封入し、更にその中心軸に位置する様にタングステン線を封入して生成イオンを集める電極とし、電極に集められたイオン電流は電氣計で讀む。尚白金コイルと平行に反應管の壁に水晶の窓を附し、此の窓に對して光電子計數管を置き、之に依つて反應管から放射される紫外線を検出する。反應の進行は Hyvac oil の示差壓力計を用ひ反應系の壓力の變化により測定する。

實驗結果：(1) 反應の動力學：實驗の目的が他にある關係上餘り詳しく調べてゐないが、 H_2 と O_2 との化學量論的の混合物 (2:1) に就き壓力約 10 mmHg に於て 80~170°C に互つて壓力-時間曲線を求めると、孰れも自己觸媒作用的な S 字形曲線となる。著者等は此の現象を觸媒表面の活性中心が反應により

漸次増加する結果として説明し、實驗結果をよく表はす様な速度式を導いてゐる。(2) 化學發光：光電子計數管は陰極には Cu (檢知し得る波長域 2000~2800 Å) 及び Al (2000~4000 Å) を使用し、平均感度毎秒約 10^8 photons であるが、反應中と眞空の場合との 20 分間の計數値の差は常に統計的誤差の範圍を出なかつた。従つて H_2 の接觸酸化に伴ふ化學發光は若し存在するとしても此の場合毎秒 10^8 photons 以下のものと考へられる。(3) イオンの生成：タングステン電極の電位を Pt に對して +1.35 V とし、750°C 以下では Pt から熱電子が出ない事を確めた後、Pt の温度を 250°C として反應を始めると、Pt 線の温度は急激に 600°C 迄上昇し後徐々に降下する。之と平行してタングステン極へも電流が流れ、Pt の最高温度 600°C の處で最大電流 3×10^{-13} Amp が得られた。他にも種々條件を變へて實驗してゐるが、とにかく反應に伴ひ負に荷電した粒子が飛出す事は確實である。併し斯かる弱い電流しか得られない處から考へると之は化學反應に基くものでなく、Pt 上の活性中心が局部的に熱せられて熱電子を出すものであらう。次に今度はタングステン極を -1.35 V として、正に荷電したものを調べると、此の場合も 340°C 邊から電流が温度と共に増大し、且つ H_2 と O_2 との混合物中でなくても、 O_2 だけ存在する時でも電流の大きさは餘り變りがない事が認められた。従つて正荷電粒子も直接反應に基くものでなく、Pt 上に存在する O_2 に原因するものと考へられる。若しも斯かる荷電粒子が反應の直接の產物とすれば、タングステン極の電位を正又は負にして是等の產物を Pt 上から奪取する時、反應速度が影響を受けてよい筈であるが、事實斯かる効果は認められなかつたのである。(外山)

23. 白金上に於けるアセチレンと水素との接觸反應

A. Farkas and I. Farkas, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3396~401 (1939).

著者等は先に白金上に於けるエチレン、ベンゼン、アセトンの接觸水素添加を報告したが、之に關聯して壓力 70~150 mm, 20~140°C に於てアセチレンの水素添加を研究したのである。

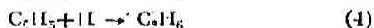
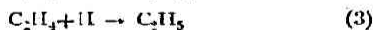
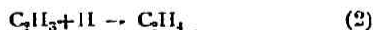
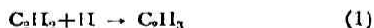
反應速度はアセチレンの壓の増加と共に減少し、水素壓と共に増加する。アセチレンによる反應速度

の抑制はエチレン水素添加に於けるエチレンによる抑制作用よりも著しい。水素添加進行の途中に突然圧力の減少を見る點がある。此の原因にはアセチレンが減少するため、出来たエチレンの水素添加の速度がエチレンの出来る速度よりも速いためと考へられる。而して反應速度が急激に増す點は全部のアセチレンが使用された點に一致する。即ちすべてのアセチレンは先づエチレンになり、然る後エタンになる。

水素とアセチレンの吸着度を知るためにパラ水素の轉位反應と水素添加とを同時に測定した。轉位速度はエチレンによつてあまり減少されないが、アセチレンにより著しく減少される。此の事は吸着層に於てアセチレンは著しく水素を置換し、エチレンよりも遙かに強く吸着する事を示す。

水素添加速度の温度による影響はあまり正確には測定されなかつたが、活性化熱として12~17 kcal なる値を得た。此の値はエチレンに対する 7~10 kcal より幾分大である。重水素の添加速度は水素の場合の約1.5倍遅い事を見た。著者等はエチレン水素添加の際活性化は水素の解離にあり、水素原子添加には殆ど活性化エネルギーを要しない事を見出したが、上の結果よりアセチレンの場合も同様であると考えられる。此の場合活性化エネルギーが比較的大であるのはアセチレンが強く吸着されて居るためアセチレンにより水素が置換されて居るからである。

反應の機構について著者等は不飽和結合に對して2の水素原子が同時に結合すると考へたが、堀内及 Polanyi は水素原子が順次に結合すると考へて居る。即ち



然し此の中(2), (4)は炭化水素基と水素原子との結合であるから非常に速かであると考えられ、(1), (3)に續いて直に起り假令水素添加が順次に進行するとしても實際的には2の水素原子が同時に結合すると考へてよい様に思はれる。

更に同時にアセチレンと重水素との交換反應の速度を測定した結果、アセチレンの交換反應の速度はエチレンよりも非常に遅い事を見た。交換反應の機構に關して著者等は炭化水素より水素が分離し生じた炭化水素基と水素原子とが結合すると考へたが、

堀内及 Polanyi は水素添加の機構に關聯して半ば水素添加せるものが分解するのであると考へた。後者の考への根據となつて居るものは、不飽和化合物は飽和せるものよりも交換を起し易いと云ふ事實であるが、今の場合アセチレンの交換速度はエチレンよりも非常に遅いから、かゝる機構を以て説明する事は困難な様に思はれる。著者等の機構によれば、交換速度は炭化水素の吸着度、水素原子の炭化水素より離れる難易によるものと考へられる。今の場合アセチレンは強く吸着するが水素原子が離れることが困難であるために結局交換速度が遅いのであると思はれる。然し此の機構に關しては決定的な判斷を下す事は時期尚早である。 (長谷川)

24. 單位 "Helmholtz"

E. A. Guggenheim, *Trans. Farad. Soc.*

36, 139—44 (1940).

電気二重層に於てくにて表はされる量の物理的性質を論じ、 q を volt にて表はす事は大変混亂を來すから、新しい單位 "Helmholtz" を提出した。

一般に力學には長さ、時間、質量(又はエネルギー)の三個の獨立ディメンションが、熱力學には長さ、時間、質量(又はエネルギー)及び温度の四個の獨立ディメンションが考へられる。しかしこの數は或る普遍恒數を單位とすれば減少する。例へば光速度を單位にせば長さと時間が無差別となり、瓦斯恒數を單位にせばエネルギーと温度が同一となる。電氣力等に於ても四個の獨立ディメンションが存在する。それは長さ、時間、エネルギー及び荷電(charge)にて、例へば双粒子能率は(荷電×長さ)、電流は(荷電/時間)、電場の強さは(エネルギー/長さ×荷電)、ポテンシャルは(エネルギー/荷電)又平面的荷電密度は(荷電/長さ²)で表はされる。

今二重層にて平面的荷電密度を σ 、その平行面の距離を d とすれば、Helmholtz は $\tau = \sigma d$ を二重層の能率と呼んだ。しかして靜電氣的法則より二重層を横切るポテンシャル差 ϕ は τ に比例する。即ち $\phi = \alpha \tau \dots (1)$ 。 α は普遍恒數にて、 τ のディメンションは(電荷×長さ/面積) ϕ のそれは(長さ/電荷)なれば cm., sec., joule, faraday 單位で示せば $\alpha = 1.06 \times 10^{21}$ joule·cm/faraday²、靜電單位では $\alpha = 4\pi$ erg·cm/(c. s. u. charge)² となる。依つて靜電單位では $\alpha/4\pi$ を單位とする事によりディメンションは四個より三個に減少する。

若し二重層間が均一等方性電媒質により満される場合は

$$\phi = a\sigma_r d = a(\sigma_p - \sigma_l) d = aD\sigma_p d \quad (2)$$

$D = \frac{\sigma_r}{\sigma_p} = \frac{\sigma_p - \sigma_l}{\sigma_p}$ (3) となる。 σ_r は全荷電密度の和、 σ_p は陽性平面上の荷電密度、 $-\sigma_l$ は陽性面上に接近せる電媒質に起る誘導荷電密度である。 D を電媒係数 (dielectric coeff.) と云ひ、これが σ_p (又は ϕ) に無関係の場合のみ電媒恒数と云ふ。

複、電気運動 (electro-kinetic) 現象の基礎定理は Helmholtz により導き出されたが、彼は全荷電分配の二重層を取扱ひ極面荷電と誘導荷電を區別しなかつた。且つ静電氣単位を用ひた。例へば電気浸透の際には

$$f = X \frac{\pi r^2}{\eta} \quad \dots (4) \quad (f: \text{流速}, X: \text{電場の強さ}, r: \text{流の粘度}, r: \text{管の半径}) \text{が成立する。}$$

しかし Helmholtz はポテンシャル差を静電単位 (volt) にて $\phi_l - \phi_a = 4\pi \dots (5)$ とした。後 Perrin は擴散二重層に擴張し、且つ二重層を横切るポテンシャル差として $\zeta = 4\pi/D \dots (6)$ なる式を與へた。(6) 式の兩邊が同一ディメンション (長さ³/時間) である爲には (5) 式は都合が悪い。

従つて電気二重層の能率 τ とポテンシャル差 ϕ との區別を明瞭にすべきであり、 τ を volt で示す事は種々の混亂を來す。故にこの単位として "Helmholtz" を與へる。

1 Helmholtz = 1 Debye/A² = 1 e.s.u. charge/cm.

依つて volt 單位の ζ を Helmholtz 單位の τ に變換するには $\zeta \text{ volts} = \frac{D}{12\pi} \tau \text{ Helmholtz}$ とすればよく、常溫の水に對しては $\zeta \text{ volts} = 2.1 \tau \text{ Helmholtz}$ となる。

(水波)

25. 蛋白質の單分子層の新しいつくり方

S. Stållberg & T. Teorell, *Trans. Farad.*

Soc., 35, 1413~6 (1939).

水面の蛋白質單分子層の研究は近來各方面に於て行はれて居るが、完全に且つ敏速に水面擴散を行はせる事が比較的困難な場合が多い。それは大抵の場合水溶液や固體を直接用ひて居るからである。然るにアルコールや脂肪酸に溶解する様な種類の蛋白質ならばこの溶液を水面に滴下する事に依て容易に單分子層が出来る事が近頃わかつて來た [本誌前號抄録(16)参照]。併しこれもアルコールや脂肪酸に溶解性の蛋白質に限るものであつて、蛋白質に依つてそ

の溶解を考慮せねばならない。今茲に報告するのは、類脂類と蛋白質の混合體の薄膜をつくるのに適當な媒液に関するものである。蓋しこの混合體は生物學的な諸問題に關聯して重要な意味があるからである。

この目的に對して最も適當な媒液として選ばれたものは「アロビアルコー + 醋酸ソーダ」でこれはアルブミンの溶解度の研究の結果 [Teorell, *Biochem. Z.*, 229, 1 (1930)] 得られたものである。この媒液には次の特性がある。

a) アルブミンを完全に溶解しつゝ迄も透明狀態を保つ。

b) コレステロールやレシチンの如き類脂類をも溶解し得る。

c) この溶液は沸騰させても蛋白質を沈澱せしめない。而も蛋白質の熱變性も起し得る。(後述)

d) この溶液は空氣-水の界面にも、ベンゼン-水の界面にも容易に擴散して單分子層をつくり得る。

斯くの如く種々便利な特性があるが斯くして得られる單分子層が他の方法で得られた性質と全然別なものであつては困るのであるが、(a) アルコール及び醋酸ソーダを透析しても溶解度が變らない事 (b) -SII 群に對する nitroprusside test は陰性である事 (c) 電気泳動性が普通の蛋白と異ならない事及び薄膜に關しては (d) 表面電位-表面濃度曲線、並に表面張力-表面濃度曲線が他の方法で得た蛋白質薄膜の結果と一致する事、等の事實から、蛋白質そのものには、格別この媒液が影響を與へない事を確める事が出來た。

そこでこの方法で得られた薄膜を用ひて、次の如き實驗(抄録26)を行つたのである。(後藤)

26. 熱變性を受けた血清蛋白の表面薄膜

S. Stållberg, *Trans. Farad. Soc.*,

35, 1416~20 (1939).

最近蛋白質の薄膜に關する研究が可成り多數現れて來たが [Neurath-Bull, *Chem. Rev.*, 23, 396 (1938)] その目標の一つは、蛋白質が變性を受けた時の構造上の變化を探索せんとするものであつて、延いてはこれから蛋白質の構造を考究しようとするものである。〔岩波科學, 9巻〕

熱變性を受けた蛋白溶液が粘性を増すと云ふ事は前から知られて居るが、Neurath-Saum (1939) の最近の研究に依れば、普通球狀と考へられる血清蛋白

は熱變性に際し棉狀になると云ふ推論を下して居る。又 Mirsky-Anson (1936) は變性に際し、 $-S-S-$ の如き原子結鎖が $-SH$ の形となつて居る事を推論した。若しそうであれば表面薄膜の性質も著しく變化を示さればならぬ筈である。然るに Bull (1938) の綿密な研究にも拘らず、表面薄膜の壓縮率や、表面分子面積に於て變性蛋白と普通のものとに差異を認める事が出来なかつたのである。

Bull はこの時卵アルブミンを使用したのであるがこの蛋白は變性すると單分子層に擴散し難いものである。その他色々その實驗狀況から考へて Bull の實驗に於ては變性蛋白が完全に表面單分子層を形成して居なかつたのではないかと云ふ疑問が起つた。

そこで、もつと實驗的にとり扱い 易い血清蛋白をとり、前報で述べた表面擴散法を用ひて、表面電位及び表面分子面積を測定し併せて、双極子能率の計算を行つたのである。測定には Schulman-Rideal [Proc. Roy. Soc., A, 130, 259 (1931)] の表面天秤及び表面電位計を使用した。

その結果わかつた事は

a) 100°C で30分間加熱した血清蛋白單分子層は明かに熱處理をせぬものに比して表面分子面積に於て15%の増加を示した。

b) 熱處理に依て壓縮率が著しく増大する。

c) 壓縮に依てゲル化させるに要する表面壓が著しく増大する。

d) 表面電位に於ては可成著しい變化が認められるが、この電位變化 ΔV から

$$\Delta V = 4\pi n \mu$$

(n は表面濃度、 μ は見かけの双極子能力) に従て μ を求めると普通の蛋白と變性蛋白とで餘り大差がない。

e) 普通の蛋白ではアルコール及び醋酸ソーダを透析しても沈澱を生じないが、熱處理したものは、嵩張つた沈澱を生ずる。この沈澱は[アルコール+醋酸ソーダ]溶液に容易に溶解する。

f) 熱處理を受けたものは nitroprusside test に於て陽性を示し、 $-SH$ 群の存在を示す。

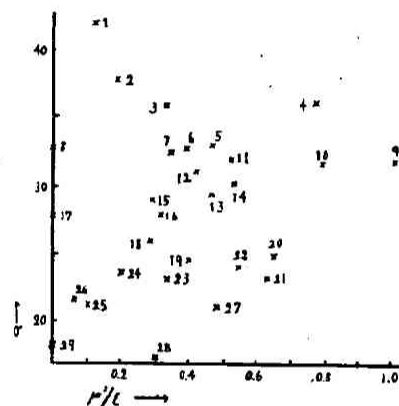
g) 熱處理に依て粘度が増大する (Höppler の粘度計に依る。)

要するに之等の實驗事實から、血清蛋白は熱處理に依て變性され、之に對應する變化が表面薄膜の性質にも認められると云ふのである。(後藤)

27. 高分子物質に及ぼす有機溶媒の作用

W. L. H. Mall, *Kolloid-Z.*, 49, 1~74 (1939).

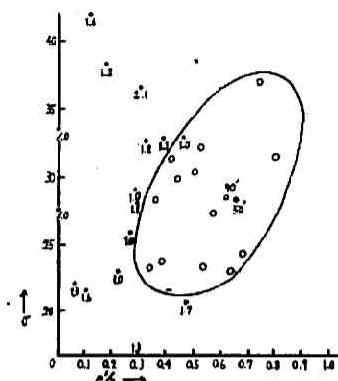
エチル纖維素以下數種の纖維素誘導體、ポリスチロール、彈性ゴム、ベークライト、プルシン、ポリヴィニル醋酸鹽、ポリメタクリル酸メチルエステル、四ブチル沃化アンモニウム、昇汞等17種の高分子物質に對する種々の炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、酸エステル等64種の有機溶媒の膨潤、溶解の作用の有無を1088の系に付き調べた。その結果は、次の如き規則性のあることが見出された。



第一圖

- | | |
|--------------------------------|----------------------|
| 1. Formid | 16. Äthylglykol |
| 2. Dichloressigsäure | 17. Tetrachlormethan |
| 3. Nitromethane | 18. Paraldehyd |
| 4. Triazetin | 19. Methyläthylketon |
| 5. Azetylglykolsäureäthylester | 20. Amylbutyrat |
| 6. Methyljodid | 21. Isobutylacetat |
| 7. Dichlorethan | 22. Äthylacetat |
| 8. Schwefelkohlenstoff | 23. Aceton |
| 9. Ölsäure | 24. Amylalkohol |
| 10. Oxalsäurediäthylester | 25. Äthanol |
| 11. Acetessigsäureäthylester | 26. Metanol |
| 12. Essigsäureanhydrid | 27. Acetal |
| 13. Milchsäureäthylester | 28. Diäthyläther |
| 14. Methylglykolacetat | 29. Hexan |
| 15. Dichlormethan | |

第一圖に示す如く、縦軸に溶媒の表面張力 σ 横軸にその透電的函數 ϵ^2/ϵ (茲に μ 並に ϵ は夫々溶媒の双極子能率、及び透電恒数を表はす) を取れば、各々の溶媒に固有の點が與へられる。此の圖から、種々の溶媒が、或一定の高分子物質に對する作用を區別することが出来る。例へば三醋酸纖維素の脂肪族溶媒に對する舉動を示したのが第二圖である。同じ



第 二 図

● 完全溶解 ○ 一部分溶解
• 不溶及膨潤

作用を有する溶媒は或範囲内に包含されることになる。

著者並に他の研究者達の、比重、粘度、透電的研究の結果を綜合して、高分子物質の有機溶媒中に於ける溶解或は膨潤の現象の第一段階は、溶媒和に依つて起ることが明らかにされた。

とにかく、有機溶媒の高分子物質に対する複雑な作用をその二三の物理的恒数のみに依つて、比較的簡単に分類し得るは、注目すべきことであると思はれる。(山北)

28. 化学的に關係ある液体の粘度と分子量及分子容との關係

D. T. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1061~6 (1938).

D. T. Lewis & A. R. Morgan, *ibid.*, 1341~5 (1939).

氣體の粘度を表はす Chapman の式

$$\eta = 0.499 \sigma \omega L / \sqrt{2} \quad (1)$$

(茲に σ = 密度, ω = 平均速度, L = 自由行程) より氣體運動論的誘導に依つて次式を得た。

$$\log \eta = (A \log M - B) / T - \frac{2}{3} \log C, P. \quad (2)$$

茲に M は分子量, P は parachor で, A, B 及 C は温度に無關係な常數である。此式は Andrews の状態の連續性の原理から液体に於ても適用されることを豫想したのであるが、實際種々の炭化水素及其のハロゲン化物液体に於て極めてよく實驗値と一致するのである。常數 A, B 及 C は分子の形や凝集の性質に關係するもので、同一系列の液体に於ては不變である。例へば臭化アルキル系列では一般式(2)

は下の如くなる。

$$\log P^{\frac{2}{3}} \eta = (988 \log M - 1680) / T - 2.0585 \quad (3)$$

次に一つの物質に就ては、 M 及 P は定まつてゐるから、一般式は

$$\eta = a e^{\beta / T} \quad (4)$$

なる形を取る。之は即ち Andrade の粘度の温度に依る變化を表はす式である。以下少しく a 及 β を吟味して見やう。一般式(2)との比較より

$$\beta = A \log M - B \quad (5)$$

であつて、 β は分子量に關係するものである。實際もよく此關係が同一系列で成立してゐる。

(4)式を書きかへると

$$\log \eta = \beta / T - \alpha' \quad (6)$$

而 $\log a = -\alpha'$ 今(6)式に於て、 $\log \eta$ と $1/T$ とのなす直線より α' が求められ、(2)式との比較より α' が一義的に Panachor 函數として表はされ

$$-\alpha' = x \log P + \log y \quad (7)$$

となる、 x 及 y は常數であつて、例へばハロゲン化ベンゼン系列に於ては、 $-\alpha' = 1.714 \log P - 78125$ である。

従つて η の一般式は

$$\log \eta = A(\log M) / T + x \log P + \log y \quad (8)$$

となり、例へばハロゲン化プロパン系列に於ては

$$\log \eta = 187(\log M) / T + 1.333 \log P - 6.6930 \quad (9)$$

が極めてよく實驗値を表はす。

最後にハロゲン化銀の如き熔融鹽に於ても同様理論式と實驗値とのよき一致を示す。 $\log \eta$ と $\log M/T$ との示す直線の傾きがよく一定値を示す。唯 α' と $\log P$ との直線關係が多少づれが出来るが、之は引用した parachor の數値の不正確さに依るものと考へられる。(小野)

29. 透電的に定められた蛋白質 Zein

粒子の形と大きさ

M. A. Elliot & J. Williams, *J. Am.*

Chem. Soc., 61, 718~24 (1939).

“Zein” なる蛋白質は、水と酒精との混合物によく溶解するので、電氣傳導度に基づく誤差を出来るだけ少くして透電恒數を測定するに都合のよい試料として注目され、既に Wyman によつて透電的研究が行はれて來た。

著者等は此の溶液にブリッチ法並にレゾナンス法を併用して 25,000乃至 30,000,000 サイクルの範圍の

周波数の變換により、透電恒数の異常分散の起る領域を見出した。

水と酒精との混合物の様な有極性分散媒に対しては、Wyman が經驗的に得た偏極 P と透電恒数 ϵ との間の關係を示す式 $P = \frac{\epsilon - a}{b}$ (a, b は恒数) を用ひ、異常分散領域の丁度中間の波長 ν_0 、粒子の緩和時間 (relaxation time) τ 、粒子を球形と假定して、その半径 a 及び分子量 M の間には、次の關係式が導かれる。

$$2 \pi \nu_0 \tau = 1 \quad (1)$$

$$\nu_0 = \frac{k T}{8 \pi^2 \eta a^3} \quad (2)$$

$$M = \frac{1}{3} \tau \frac{RT}{\eta v} \quad (3)$$

但し π は円周率、 k は Boltzmann の恒数、 η は分散媒の粘度、 T は絶対温度、 R は氣體常數、 v は粒子の比容を表はす。

實驗的に ν_0 を見出せば (1) (2) (3) 式により粒子の半径及びその分子量を求めることが出来る譯である。

一方 Perrin は橢圓迴轉體狀の粒子を含む系の水力学取扱から次の (4) (5) 式を得た。

$$\frac{\tau_1}{\tau} = \frac{2}{3} \left[\frac{1 - \rho^4}{(2 - \rho^2) \frac{\rho^2}{\sqrt{1 - \rho^2}} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \rho^2}}{\rho}} - \rho^2 \right] \quad (4)$$

$$\frac{\tau_2}{\tau} = \frac{4}{3} \left[\frac{1 - \rho^4}{(1 - 2\rho^2) \frac{\rho^2}{\sqrt{1 - \rho^2}} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \rho^2}}{\rho}} + 1 \right] \quad (5)$$

茲に τ_1 τ_2 は夫々粒子の短軸及び長軸を回轉軸とした際の緩和時間 ρ は短軸對長軸の長さの比を表はす。彼は ρ に対する τ_1/τ 及び τ_2/τ の關係をグラフで描いてゐる。

Perrin の得た結果と (1) (2) (3) 式とを組合せて用ひるならば橢圓迴轉體狀粒子を含む系の透電恒数の異常分散の波長から粒子の形をも推論することが可能となる。著者等は斯くして蛋白質 "Zein" 粒子の分子量 M の値と、粒子を橢圓迴轉體と假定した場合の短軸と長軸との比 ρ の値を夫々次の如く算出してゐる。

$$M = 38,000, \rho = \frac{1}{7}$$

(山北)

30. 極端に大きい速度勾配の存在する

際の澱粉溶液の變動

W. Seck, u. G. Fischer, *Kolloid Z.*,

90, 51~8 (1940).

大きい速度勾配を生成する爲に、Hürrell のコロイドミルを用ひた。内部の迴轉體の半径は 75mm, 外側の静止體の半径は 75.12 mm, 迴轉速度は 1 分間 6000 回、従つて速度勾配は $3.9 \times 10^5/\text{sec}$ である。操作温度は 70°C で、液の細隙部を貫通する速度は 5 立/時である。澱粉溶液は濃度 5% で、造り方は水-澱粉混合液を逆流凝結器付容器に入れ、 112°C の浴槽中で温度を上げ 95°C に達せしめ而して 70°C に下げる。粘度は球落下法により 70°C に於て測定した。測定毎に落下所要時間は減少するが、連續數回後一定になつた時の読みから絶対粘度を算出する。實驗結果は表の如くなる。又顯微鏡に依つて各澱粉の糊化過程を觀察すると、三群の澱粉に就て夫々特長があることを寫眞で示してゐる。而して機械的處理に依る粘度減少と各澱粉群の膨潤特性との間に關係があることを明かにした。

澱粉の種類	粘度 (centi poise)		粘度減少率 (%)
	處理前	處理後	
第一群 { 馬鈴薯 矢根 根	975.0	19.1	98.0
	389.0	14.4	96.3
	547.5	20.9	96.2
第二群 { 玉蜀黍 米 種子	235.7	18.3	92.2
	375.0	30.3	91.8
	44.0	17.1	61.1
第三群 { サゴ サゴ (72°) サゴ (72°/95°)	16.7	7.3	56.3
	39.8	6.8	83.0
	39.8	6.0	84.9

1. 膨大が最大で且其高點が明瞭に出る第一群の場合が粘度減少も最大である。

2. 體積増加が比較的小で、且其最高點が不明瞭なまゝ破壊し出す第二群の場合には粘度減少が小である。

3. サゴは最高膨潤點のある事は第一群に似てゐるが、其點から破壊が進行し 95°C では、他の群の何れよりも著しく破壊されるのであるが、此物は減少率が最も小である。然し表中サゴ (72°C) とある如く 72°C 以上に加熱せず従つて未だ破壊の餘り起つてゐない状態で機械的處理してやると、到達する粘度は更に降下し減少率 83% 迄増大する。又サゴ ($72^\circ/95^\circ$) とあるのは 72°C 迄加熱して機械的處理し而

後95°C に加熱したものである。

以上を要するに、膨潤の大なるもの程精度減少が大であり、反対に粒子の体積増加小なる程又粒子の破壊の進んでゐる程減少率は小である。(小野)

31. 膠質粒子の電氣泳動速度に對する X 線の影響(結報)

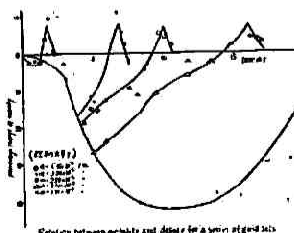
J. A. Cowther & R. Jones. *Phil. Mag.*
28, 64~72 (1939).

膠質粒子の ζ -電位が X 線の照射の時間と共に周期的に増減すると云ふ現象は既に前報(本誌13巻第1輯抄録参照)に報告した處である。この現象は其後、水酸化鐵、石墨、陽性及び陰性炭素、石英、及び金等のゾルに就ても同様に認められる事を確めた。特に金ゾルはその粒子の大きさを異にする比較的均一な試料が得易いので粒子の大きさと、上記の現象との關係に關して更に研究を進めた。

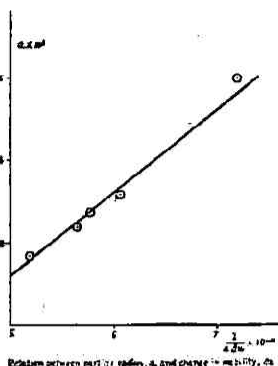
種々の大きさの金ゾル粒子を得るのには Westgren の方法 [Z. anorg. Chem., XCIII, 151 (1915)] に依つた。即ち燐で還元して得た微小粒子を核として用ひ、之を混入した鹽化金溶液を H_2O_2 で還元する事に依つて粒子の大きさを適當に成長させるのである。その大きさは限外顯微鏡で粒子数の勘定をすると同時に、KCN に依る滴定法で Au の含量を測定して計算した。

この金ゾル粒子の電場に於ける移動速度に對する X 線照射の影響は第一圖の如きものであつた。縦軸には粒子の移動速度の變化率をとり、横軸には X 線照射量を röntgen 單位で示した。何れも各種の粒子に就いて、最初の一週期の變化を示した。

茲に現れた著しい特徴は、他の膠質の場合には何れも最初の變化移動度が増大する方向に變化するのに、この場合、各粒子を並べて先づ減少過程を示し、且つ粒子が小なる程この減少過程が著しく長く又大



第一回



第二圖

第二圖 變化はその系の電
氣容量に逆比例し、従つて、粒子が小さくなる程影響
が大となるものと考へられる。

今簡単に考へて、膠質粒子の電位が球形蓄電器の電位を示すものとすると、この粒子蓄電器の荷電量 q は次の如く表される。

$$q = K a(a + \delta) / \epsilon \delta$$

但し K は媒質の透電恒数, a は粒子半径, δ は球形蓄電器の極板間隙である. 又 Helmholtz の式が用ひられるとすれば電気泳動速度 u は

$$u = \frac{K\zeta}{4\pi\eta}$$

この2つの関係から

$$q = 4\pi\gamma a(a + \delta)u'/\delta \quad (1)$$

然るに、 u の最小値と最大値との差を Δu とする時、第一圖の結果から、 $a \Delta u$ と a との關係を求めると第二圖の様になる。即ち

$$a(\dot{a} + \dot{\rho}')/u = \text{const.} \quad (2)$$

なる関係のある事がわかる。但し δ' は $8 \times 10^{-6} \text{cm}$ に相当する恒数であつて、これが (1) 式の δ を意味するものと考へると、(2) なる関係は、(1) 式と併せ考へて、 Δu を生ずるに要する荷電量の變化は粒子の大小に無関係であると云ふ事になる。そしてその荷電量は上の関係から計算して大體 $20e$ となる。但し e は電子の荷電である。

次に u が極小點に達する迄に要する X 線照射量を D とすると、 a と D の間に次の様な関係のある事が第一圖から得られる。

$$(a + Z)^2 \times D = \text{const.}$$

但し Z は 8×10^{-7} cm に相當する恒數である。この意味はよくわからないが、 $(a+Z)$ は X 線照射に對する有效斷面積の半徑に相當するもので、この照

射を受けた粒子表面から、光電子の様なものを放出するのではなからうかと考へられる。

一定の粒子に關し u の極大に達する迄に要する照射量 D と温度 θ の間には

$$D = Ae^{b/\theta}$$

で表される様な關係のある事も認められた。(A, b は恒數である) これは少し變形して

$$D = A\theta^w e^{w/k\theta}$$

と書直すと、この w は光電子放出仕事に相當する値となる。石墨膠質に對しては $w = 0.09$ eV, 金では $w = 0.11$ eV を示した。

併し何故に、 u が週期的に増減しなければならぬかに就ては何も述べて居ない。(後藤)

正 誤 表

頁(第一輯原報)	行	誤	正
14	17	$c_m = \frac{c_0 + c_n}{2}$	$c_m = \frac{c_0 + c_e}{2}$
15	(8) 式	$+ \frac{4v^2(c_0 - c_m)^2}{m^2 d^2 i}$	$+ \frac{4Dv^2(c_0 - c_m)^2}{m^2 d^2 i}$